

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-320068

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

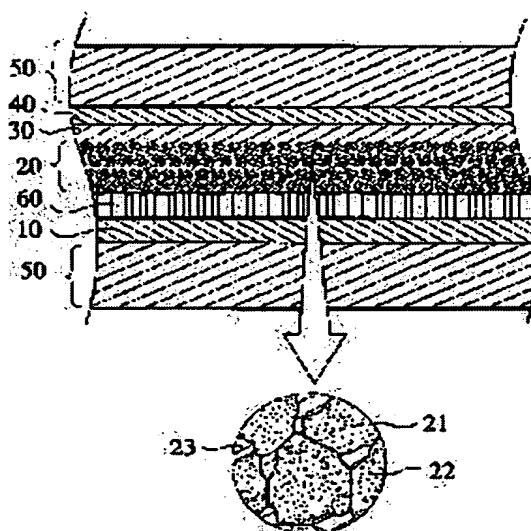
H01L 31/0264

(21)Application number : 2000-132948

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.2000 (72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

(54) TRANSPARENT PHOTOELECTRIC CONVERTING ELEMENT, PHOTO CELL USING THE SAME, OPTICAL SENSOR AND WINDOW GLASS



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a see-through type photoelectric converting element and a photo cell in which a high beam transmissivity is compatible with a superior photoelectric converting function, and to provide an optical sensor using the element and interior goods which have an optical poser generating function especially a window glass.

SOLUTION: This photoelectric converting element is constituted by at least a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a charge transfer layer and a transparent counter electrode. The transparent photoelectric converting element has features having more than 80% that the beam transparent part area has a ratio of more than 80% of the whole photo sensitive part relating to photoelectric conversion, and has a wavelength region

which indicates a beam transmissivity of over 10% between 400 to 700 nm wavelength.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-320068

(P 2 0 0 1 - 3 2 0 0 6 8 A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H01L 31/04

31/0264

識別記号

F I

H01L 31/04

31/08

テマコード (参考)

E 5F051

L 5F088

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全25頁)

(21) 出願番号 特願2000-132948 (P 2000-132948)

(22) 出願日 平成12年5月1日 (2000. 5. 1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橘馬

Fターム (参考) 5F051 AA07 AA09 AA10 AA14 BA03

BA11 FA02 GA02 GA03 GA05

5F088 AA11 AB01 AB07 AB09 BB10

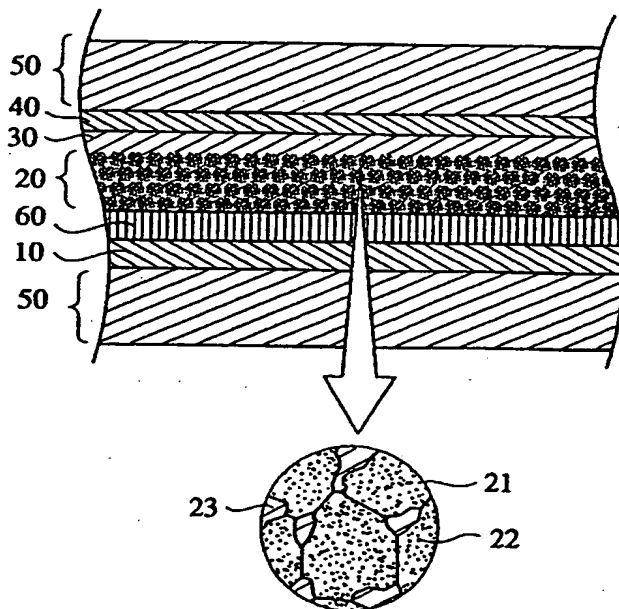
GA02

(54) 【発明の名称】 透明光電変換素子、及びこれを用いた光電池、光センサー並びに窓ガラス

(57) 【要約】

【課題】 高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子および光電池を提供する。さらには、これを用いた光センサー、及び光発電機能を有するインテリア用品、特に窓ガラスを提供する。

【解決手段】 少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項2】 請求項1に記載の透明光電変換素子において、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が90%以上99%以下であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の透明光電変換素子において、光透過性でない部分に、金属リードを有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過性部分は波長500~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過性部分は波長600~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過率が20%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記透明導電層の厚さが0.02~10μmであり、前記半導体層の厚さが0.1~25μmであり、前記電荷移動層の厚さが0.001~50μmであり、前記透明対極の厚さが0.02~10μmであることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記透明導電層及び透明対極は、インジウムスズ複酸化物又は酸化スズにフッ素をドーピングした化合物からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層が半導体微粒子からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層が色素増感されていることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項11】 請求項1~10のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層がn型半導体からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項12】 請求項11に記載の透明光電変換素子において、前記n型半導体が、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タングステン酸化物およびニオブ酸化物から選ばれる少なくとも1種以上のn型半導体であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項13】 請求項1~12のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記電荷移動層がイオン伝導性電解質であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項14】 請求項1~13のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記電荷移動層が室温熔融塩電解質であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項15】 請求項1~14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする光電池。

【請求項16】 請求項1~14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする太陽電池。

【請求項17】 請求項1~14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする光センサー。

【請求項18】 請求項1~14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする発電機能を有する窓ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換（光発電）と光センシングの技術分野に関連し、エネルギー変換効率に優れた光学的に透明な薄膜型光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】光電変換素子は、エネルギー変換と光センシングの産業分野で広く利用されており、その種類は、Siのp-n接合や化合物半導体のヘテロ接合を用いる高感度固体接合素子を代表とし広範囲に及ぶ。太陽光発電用のphotovoltaic (PV) cellとしては現在、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物半導体の固体接合を用いる太陽電池が、実用の主力技術となっている。これらの既存技術の中で性能とコストの比において最も有力とされるアモルファスシリコン太陽電池は、800nmまでの可視光を利用でき、0.7V以上の開回路電圧と10%に近いエネルギー変換効率を与える。これらの固体接合型電池は同時に、光センシングや、画像入力とデジタルイメージングの目的でも利用されている。

【0003】しかし、社会のニーズが多様化すると、光電変換機能を持つと同時に、素子に入力される光情報（画像）や光エネルギーの一部を第二の目的に同時に利用することができる素子やシステムが要求される。例えば、太陽エネルギー利用においては光電変換と蓄熱を同時に行うことのできるソーラーシステムがコジェネレーションの1手段として重要となる。この目的では、光電変換に利用されなかった波長領域の光を光電変換を担う部分に閉じ込めることなく、効率良く透過させて下層の装置で熱に変換して蓄える技術が必要になり、光電変換

を行う部分に光透過性が要求される。また、光電変換機能を持つ材料を窓ガラスやインテリア用として使う場合、材料は透明性の高いシートとして供給され、透けて見える景色や画像が(目視的に)均一で質の高いことが必要となる。

【0004】しかし、シリコンや化合物半導体を光電変換材料に用いる固体接合太陽電池は基本的に不透明であるためにこの点において応用が難しい。そこで、固体接合光電池を光透過性とするために、光電池の不透明部分に一定間隔で小孔やスリットを設けて入射光の一部を透過させるメッシュ型構造の光電池が提案されているが、この方法では受光面積の一部を光透過口(光電変換能のない穴)に置き換えているために、光透過量を増やす一方で単調に受光量すなわち光電変換効率が低下する。したがって、十分な光電変換効率を維持しながら光透過性を上げることが困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比較的高いエネルギー変換効率を保持しつつ、光学的に透明な性質を持つ新規な光電変換素子、光電池(例えば太陽電池)を提供することであり、とくに、高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子および光電池を提供することである。さらには、これを用いた光センサー、及び光発電機能を有するインテリア用品、特に窓ガラスを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有するよう設計することで、高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明の光電変換素子は、透明な半導体電極を用いることにより、可視光の領域において光透過性を示す部分の面積比率を80%以上としたことを特徴とする。従来の不透明部分に小孔やスリットを設けてメッシュ型構造とする方法では、光電変換効率低下の問題から、光透過性部分の割合は実用的に50%が上限であったが、本発明は透明半導体電極を用いることにより光透過性部分の割合を高めることを可能とするものである。

【0008】また、本発明の光電池(太陽電池)、光センサー並びに窓ガラスは、本発明の光電変換素子を用いたものである。

【0009】本発明は下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換効率を有する光電変換素子が得られる。

【0010】(1) 光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性の部分が占める面積比率が90%以上99%以下であることが好ましい。

【0011】(2) 光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性でない部分に、電極の導電性向上のための金属リードを設けることが好ましい。

【0012】(3) 光透過率が10%以上を示す波長領域を、好ましくは500~700nm、より好ましくは600~700nmの間に有することが好ましい。

【0013】(4) 光透過率が20%以上を示す波長領域を、400~700nm、好ましくは500~700nm、より好ましくは600~700nmの間に有することが好ましい。

【0014】(5) 透明導電層の厚さが0.02~10 $\mu$ mであり、半導体層の厚さが0.1~25 $\mu$ mであり、電荷移動層の厚さが0.001~50 $\mu$ mであり、透明対極の厚さが0.02~10 $\mu$ mであることが好ましい。

【0015】(6) 透明導電層及び透明対極は、インジウムスズ複合酸化物又は酸化スズにフッ素をドーピングした化合物からなることが好ましい。

【0016】(7) 半導体層は、半導体微粒子からなることが好ましい。

【0017】(8) 半導体層は、色素増感されていることが好ましい。

【0018】(9) 半導体層は、n型半導体からなることが好ましく、特にチタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タングステン酸化物およびニオブ酸化物から選ばれる少なくとも1種以上のn型半導体であることが好ましい。

【0019】(10) 電荷移動層が、イオン伝導性電解質又は室温熔融塩電解質であることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子は、少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成され、光電変換にかかわる全受光部に対して80%以上の光透過性部分を有するものである。

【0021】本発明において、「光透過性」とは、目視で光透過性が十分に確認できる性質を示し、具体的には可視の波長領域である400nm~700nmの範囲において、光透過率が10%以上を示す波長の領域が少なくとも1箇所含まれること意味するものである。ここで、光透過率は、素子の光電変換にかかわる部分の受光面を分析のための単色光に対して垂直に置き、透過光を積分球で集光して測定を行い、得られた透過光強度/入射光強度の比(百分率)で表す。

【0022】本発明においては500~700nmの領域、特に600~700nmの領域において光透過性であることが好ましい。また可視波長領域(400~700nm)において、光透過性の波長領域の合計が30%以上、特に50%以上を占めることが好ましい。また、上記光透過率は、好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは30%以上である。可

視波長領域におけるの光の積分透過率（すなわち、400～700nmの入射強度の和に対する透過強度の和の比率）は、用途にもよるが、好ましくは30%～70%であり、より好ましくは40%～60%である。また、400nm未満及び700nm超の波長の光は、本発明の透明光電変換素子の用途により、透過してもしなくても構わない。例えば、透過した赤外線を積極的に活用する場合は、透過する素子構成とし、赤外線を遮蔽したい場合は、吸収する素子構成とすることができる。

#### 【0023】〔1〕透明光電変換素子

本発明の透明光電変換素子は、少なくとも1層の半導体層を感光層として有する。本発明の透明光電変換素子の構成は、本発明を特定する光透過性の条件を満たせば、固体接合型（単結晶、アモルファス等）でもよく、また、半導体はそれ自身感光性を持っていても色素により増感しても構わないが、好ましくは図1に示すように、透明導電層10、下塗層60、感光層20、電荷移動層30、対極透明導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層は、1層でも多層構成でもよい。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また透明光電変換素子に強度を付与するため、透明導電層10側および／または対極透明導電層40側に、透明基板50を設けてもよい。以下本発明では、透明導電層10および任意で設ける透明基板50からなる層を「透明導電性支持体」、対極透明導電層40および任意で設ける透明基板50からなる層を「透明対極」と呼ぶ。この透明光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電池である。本発明の透明光電変換素子においては、光は片側または両側から入射し、感光層によってその一部が吸収されて光電変換が行われ、そして反対側

に透過する。

【0024】図1に示す本発明の透明光電変換素子において、半導体微粒子がn型半導体である場合、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により透明導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、透明導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極透明導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極（光アノード）として働く。半導体微粒子がp型の場合は、励起された色素は正孔を半導体微粒子の価電子体に注入し、感光層は正極（光カソード）として働く。なお、それぞれの層の境界（例えば透明導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極透明導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について

詳細に説明する。

#### 【0025】(A) 透明導電性支持体

透明導電性支持体は、透明導電層とそれを担持する透明基板の2層によって構成される。透明導電層に用いる導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたものなど）が挙げられる。このなかで光学的透明性の点から好ましいものは、導電性金属酸化物（特にフッ素をドーピングした二酸化スズ）である。

【0026】導電性支持体は表面抵抗が低い程良い。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0027】透明導電性支持体は実質的に透明であることが必要であり、400～700nmの波長範囲において、光の透過率が10%以上である領域を有する。好ましくは、400～800nmの波長範囲において光透過率は、50%以上であるのが好ましく、70%以上であるのが特に好ましい。

【0028】十分な透明性を確保し、かつ、高い導電性を持たせるために、導電性金属酸化物の塗布量は支持体1㎡当たり0.01～100gとするのが好ましい。その導電層の厚さは0.02～10μm程度が好ましい。

【0029】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布、スパッタリング、蒸着等により形成したものが好ましい。ガラスは、光電変換素子や光電池の用途に応じて、種々のガラスを選択することができる。コスト的にはソーダ石灰フロートガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。

【0030】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で、金属リードを格子状、平行線状等のパターンで設けることが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜等の透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置して

もよい。いずれにしても透明導電層と電氣的に接合させた構成とする。

【0031】金属リードを設置した部分は、普通、不透明となるために、本発明の素子の透明開口率（光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性の部分の占める面積の割合をいう。ここで、光電変換にかかわる全受光部とは、光電変換可能な前述の積層構造を有する領域のことである。）を減じる結果になる。したがって、金属リードが受光面積に占める割合は、20%以内であることが必要である。抵抗を減少させて光電変換効率を改善する効果との兼ね合いから、1%以上10%以下が好ましい。具体的には、線幅が10 $\mu$ mから1mm、厚さが0.1 $\mu$ mから5 $\mu$ mの配線として、適切な間隔を隔てて設けられる。

#### 【0032】(B) 感光層

感光層において、半導体は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子または正孔を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0033】(1) 半導体

半導体としては、単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0034】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0035】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、FeS<sub>2</sub>、CdSe、ZnSe、SnSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、TiSrO<sub>3</sub>、KTiO<sub>3</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnOまたはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。これらの材料は2種以上を混合して用いてもよく、また混晶や固溶体などの複合体として用いてもよい。

【0036】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶

でも、またアモルファスでもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子を用いて多孔質膜とすることが特に好ましい。

【0037】半導体微粒子の粒径は一般にnm $\sim$  $\mu$ mのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5 $\sim$ 200nmであるのが好ましく、8 $\sim$ 100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01 $\sim$ 20 $\mu$ mが好ましい。

【0038】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0039】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012 $\sim$ 1018頁（1996年）に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0040】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157 $\sim$ 3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419 $\sim$ 2425頁に記載の方法も好ましい。

#### 【0041】(2) 半導体微粒子層の形成

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、通常、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用する。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的利益である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0042】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用可能である。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤、空隙コントロール剤等の目的で用いてもよい。

【0043】塗布方法としては、アプリケーション系と

してローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。

【0044】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0045】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。本発明では、光透過性を確保する必要がある、この観点では、半導体微粒子層は薄い方が好ましい。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~25 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは0.3~20 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。半導体微粒子の支持体1 $\text{m}^2$ 当たり塗布量は0.1~30gが好ましく、1~12gがより好ましい。

【0046】上記の半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理を施す。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。透明支持体にポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、熱処理温度はできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下あるいは紫外線照射下での加熱処理等により可能となる。

【0047】半導体微粒子層は、色素の吸着量を増やす目的で表面積が大きいことが好ましく、表面積が層の投影面積に対して与える比（roughness factor）が10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度

である。

### 【0048】(3) 色素

感光層に用いる増感色素としては、有機金属錯体色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素またはメチン色素が好ましい。具体的には可視の波長領域である400nm~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長の領域を有することになるように増感色素を選択する。光電変換素子の可視領域における透明性を保持し、且つ、光電変換可能な波長域をできるだけ広くして変換効率を上げるため、可視波長領域外にピークを有する二種類以上の色素を混合してもよい。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選んでもよい。

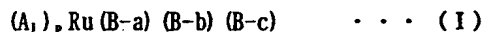
【0049】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0050】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

#### (a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0051】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：

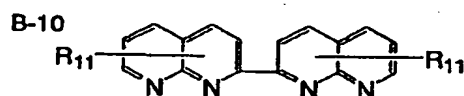
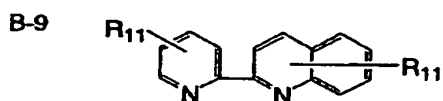
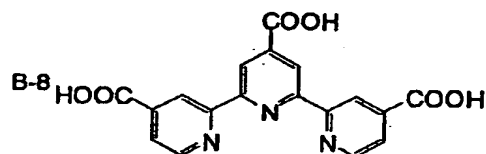
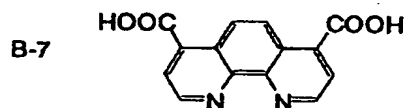
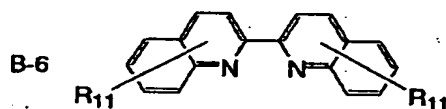
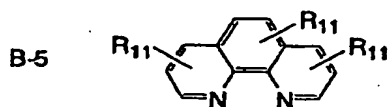
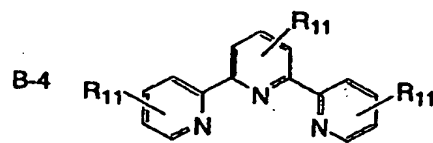
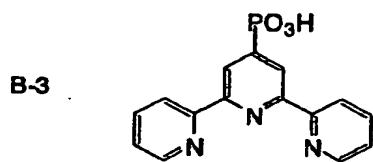
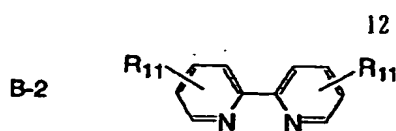
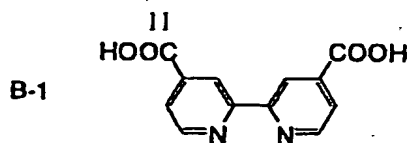


により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A'はC1、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0~3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1~B-10：

#### 【0052】

##### 【化1】





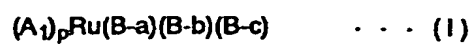
【0053】（ただし、 $R_{11}$ は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基（これらの酸基は塩を形成していてもよい）が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

ール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっても良い。

【0054】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

【化2】



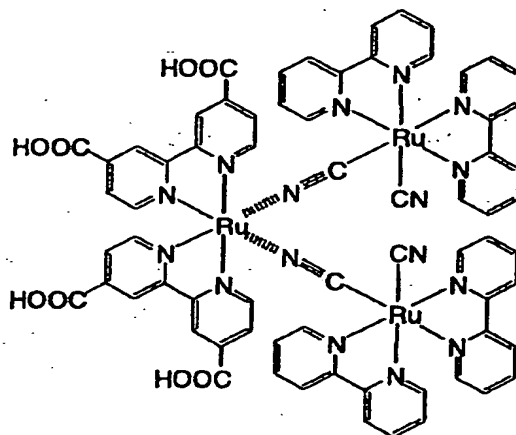
	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

【0056】

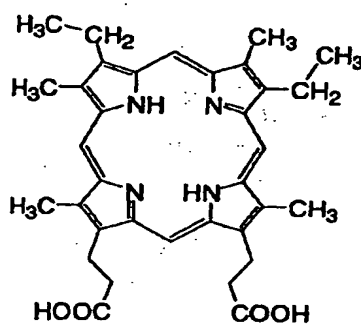
【化3】

15  
R-14

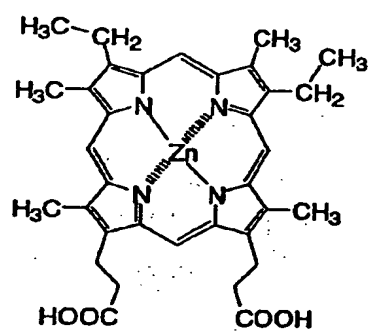
16



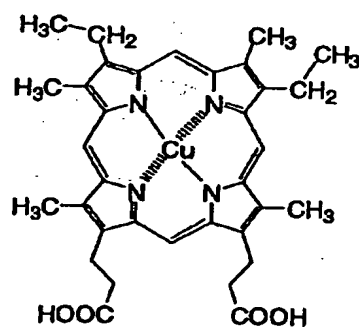
R-15



R-16



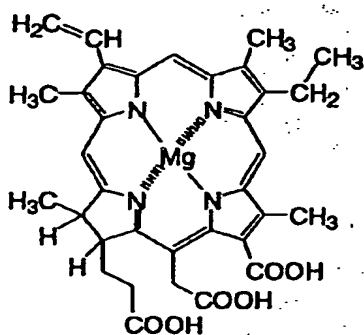
R-17



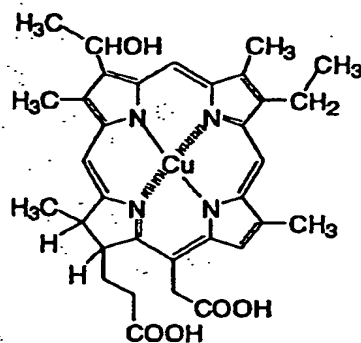
【0057】

40 【化4】

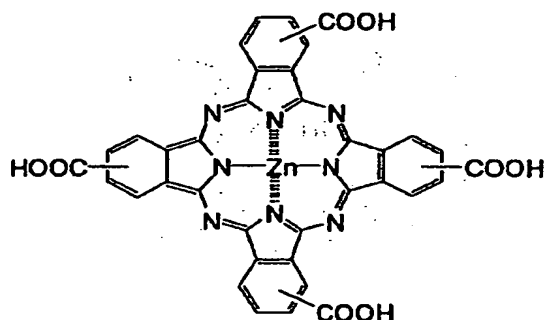
R-18



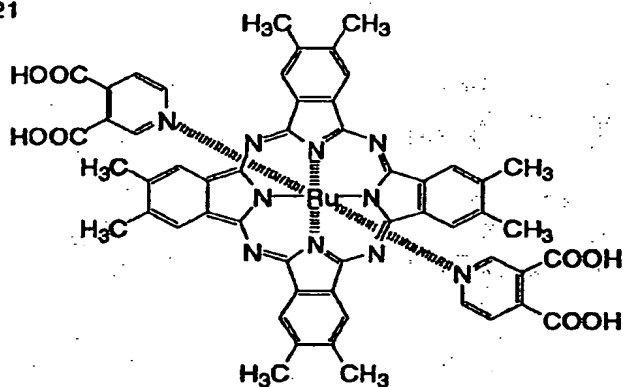
R-19



R-20



R-21



## 【0058】 (b) メチン色素

本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compou

nds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon

Compounds) 2nd. Ed. vol. IV, part B. 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0059】この他、フタロシアニンおよびナフタロシアニンとその誘導体、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニンとその誘導体、テトラフェニルボルフィリンやテトラアザボルフィリンを含むボルフィリン類とその誘導体、金属ボルフィリンとその誘導体、なども好ましく用いることができる。さらに、色素レーザー用に用いられる色素類も本発明に用いることができる。

【0060】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0061】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積(1m<sup>2</sup>)当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolの範囲であるのが好まし

い。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコール酸)等が挙げられる。

【0062】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

#### 【0063】(C) 電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明では、光透過性を確保する必要があり、電荷移動層は薄い方が好ましい。電荷移動層の好ましい厚さは0.001~50μmであり、より好ましくは0.1~30μmであり、特に好ましくは0.5~20μmである。

【0064】本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

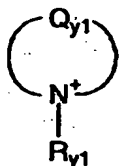
#### 【0065】(1) 熔融塩電解質

熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から本発明の目的に最も好ましい。本発明の光電変換素子に熔融塩電解質を用いる場合は、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができる。

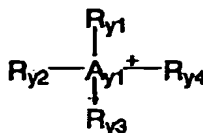
【0066】好ましく用いることのできる熔融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0067】

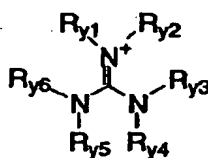
【化5】



... (Y-a)



... (Y-b)



... (Y-c)

【0068】一般式 (Y-a) 中、 $Q_{y1}$  は窒素原子と共に 5 又は 6 員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$  は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる 1 種以上の原子により構成されるのが好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される 5 員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される 6 員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0069】一般式 (Y-b) 中、 $A_{y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。

【0070】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$  はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基 (好ましくは炭素原子数 1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、1-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等) を表し、より好ましくは炭素原子数 2~18 のアルキル基又は炭素原子数 2~18 のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数 2~6 のアルキル基である。

【0071】また、一般式 (Y-b) 中の  $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$  のうち

2つ以上が互いに連結して  $A_{y1}$  を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の  $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$  のうち 2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

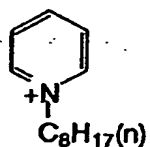
【0072】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $Q_{y1}$ 、 $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$  は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N、N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素環基 (ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロベニル基等) 等が挙げられる。

【0073】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 $Q_{y1}$ 、又は  $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$  を介して多量体を形成してもよい。

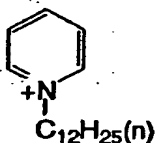
【0074】これらの熔融塩は、単独で使用しても、2 種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた熔融塩と併用することでも

きる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 等)、 $\text{NSC}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-$ 等が好ましい例として挙げられ、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 又は $\text{BF}_4^-$ であるのがより好ましい。また、LiIなど他のヨウ素塩を添加する

(Y1)

 $\text{X}^-$ 

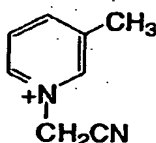
(Y2)

 $\text{X}^-$ 

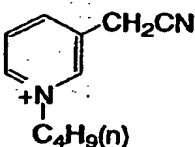
(Y3)

 $\text{X}^-$ 

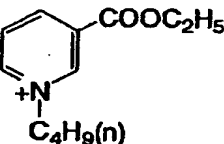
(Y4)

 $\text{X}^-$ 

(Y5)

 $\text{X}^-$ 

(Y6)

 $\text{X}^-$ 

【0077】

こともできる。

【0075】本発明で好ましく用いられる熔融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0076】

【化6】

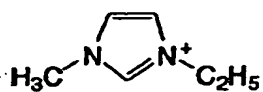
Y1-1  $\text{X}=\text{I}$ Y1-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y1-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y1-4  $\text{X}=\text{PF}_6$ Y2-1  $\text{X}=\text{I}$ Y2-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y2-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y2-4  $\text{X}=\text{PF}_6$ Y3-1  $\text{X}=\text{I}$ Y3-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y3-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y4-1  $\text{X}=\text{I}$ Y4-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y4-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y5-1  $\text{X}=\text{I}$ Y5-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y5-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y6-1  $\text{X}=\text{I}$ Y6-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y6-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

【化7】

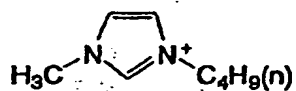
25

26

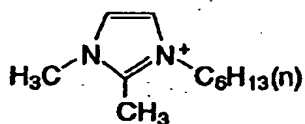
(Y7)

 $X^-$ Y7-1  $X=I$ Y7-2  $X=BF_4$ Y7-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y7-4  $X=Br$ 

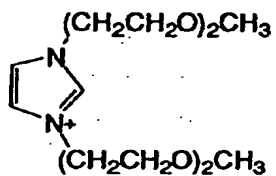
(Y8)

 $X^-$ Y8-1  $X=I$ Y8-2  $X=BF_4$ Y8-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

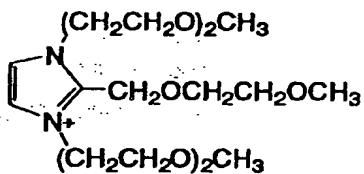
(Y9)

 $X^-$ Y9-1  $X=I$ Y9-2  $X=BF_4$ Y9-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

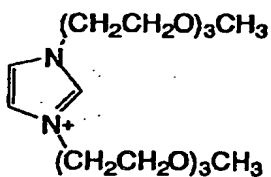
(Y10)

 $X^-$ Y10-1  $X=I$ Y10-2  $X=BF_4$ Y10-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y11)

 $X^-$ Y11-1  $X=I$ Y11-2  $X=BF_4$ Y11-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

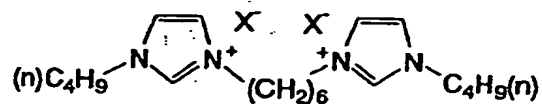
(Y12)

 $X^-$ Y12-1  $X=I$ Y12-2  $X=BF_4$ Y12-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

[ 0 0 7 8 ]

[ 化 8 ]



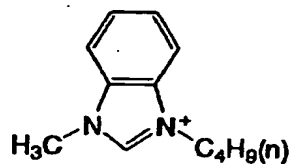
27  
(Y13)

Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF<sub>4</sub>Y13-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

28

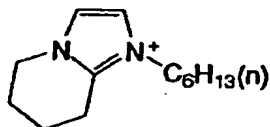
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF<sub>4</sub>Y14-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

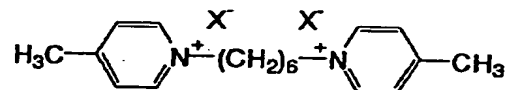
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF<sub>4</sub>Y15-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

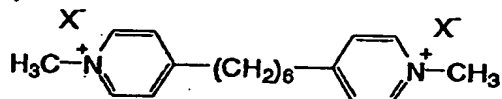
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF<sub>4</sub>Y16-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y17)



Y17-1 X=I

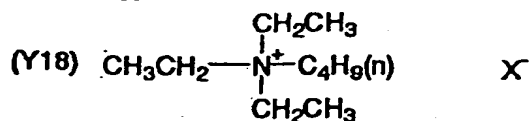
Y17-2 X=BF<sub>4</sub>Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【 0 0 7 9 】

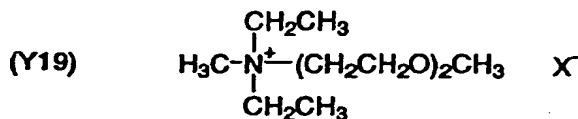
【 化 9 】

29

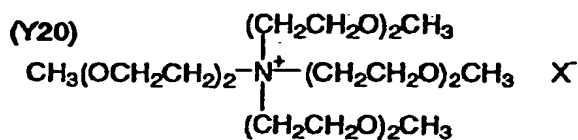
30



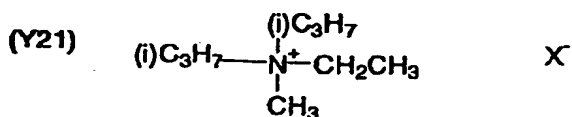
Y18-1 X=I  
Y18-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y18-4 X=PF<sub>6</sub>



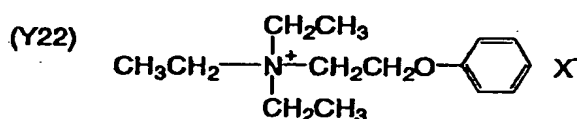
Y19-1 X=I  
Y19-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



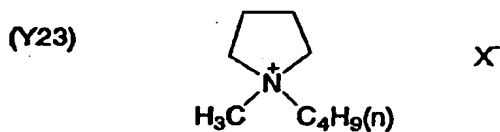
Y20-1 X=I  
Y20-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



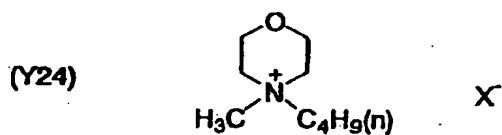
Y21-1 X=I  
Y21-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Y22-1 X=I  
Y22-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



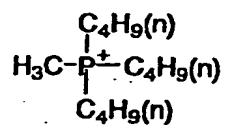
Y23-1 X=I  
Y23-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y23-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



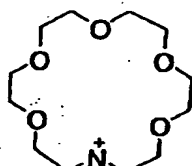
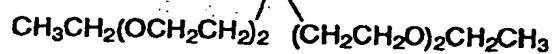
Y24-1 X=I  
Y24-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y24-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

31

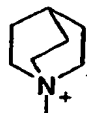
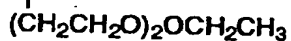
(Y25)

 $\text{X}^-$ Y25-1  $\text{X}=\text{I}$ Y25-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y25-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

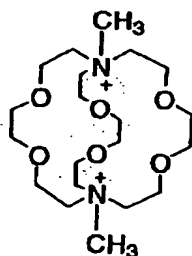
(Y26)

 $\text{X}^-$ Y26-1  $\text{X}=\text{I}$ Y26-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y26-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

(Y27)

 $\text{X}^-$ Y27-1  $\text{X}=\text{I}$ Y27-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y27-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

(Y28)

 $\text{X}^-$  $\text{X}^-$ Y28-1  $\text{X}=\text{I}$ Y28-2  $\text{X}=\text{BF}_4$ Y28-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

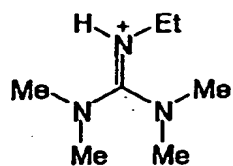
[0081]

[化11]

33

34

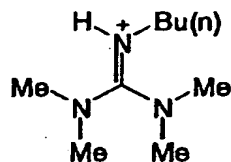
(Y29)

X<sup>-</sup>

Y29-1 X=I

Y29-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y29-3 X=BF<sub>4</sub>Y29-4 X=PF<sub>6</sub>

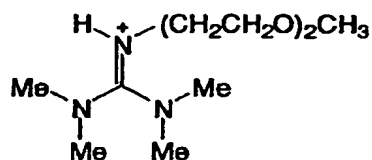
(Y30)

X<sup>-</sup>

Y30-1 X=I

Y30-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y30-3 X=BF<sub>4</sub>Y30-4 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

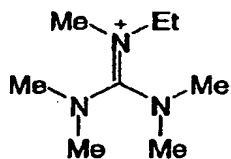
(Y31)

X<sup>-</sup>

Y31-1 X=I

Y31-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y31-3 X=BF<sub>4</sub>

(Y32)

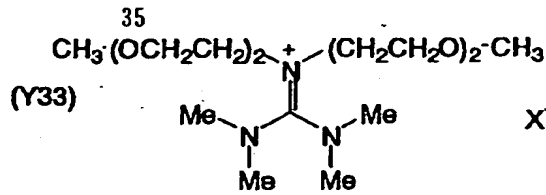
X<sup>-</sup>

Y32-1 X=I

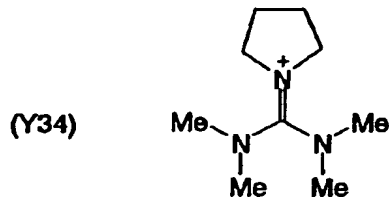
Y32-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y32-3 X=BF<sub>4</sub>

【 0 0 8 2 】

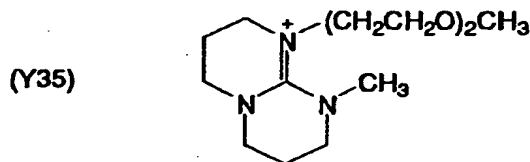
【 化 1 2 】



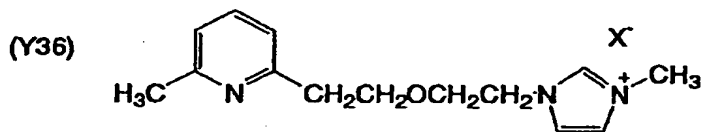
Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y33-3 X=BF<sub>4</sub>

Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y34-3 X=BF<sub>4</sub>

Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y35-3 X=BF<sub>4</sub>

Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y36-3 X=BF<sub>4</sub>

【0083】上記熔融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、熔融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0084】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0085】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>など

の金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiIやピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好まし

い。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0086】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0087】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0088】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジンなどの塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

#### 【0089】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、Polymer Electrolyte Reviews-1および2 (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好まし

い化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

#### 【0090】(4) 正孔輸送材料

本発明では、熔融塩などのイオン伝導性電解質の代わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

#### 【0091】(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スピロピフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびW097/10617)、1, 1'-ビス[4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に表示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。

【0092】また、 $\alpha$ -オクチルチオフェンおよび $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557)、ヘキサドデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンストラ[2, 3-b:6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem.

Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトリイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0093】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うために $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ のような塩を添加しても構わない。

#### 【0094】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としては $\text{CuI}$ 、 $\text{CuSCN}$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuAlSe}_2$ などが挙げられる。この中でも $\text{CuI}$ および $\text{CuSCN}$ が好ましく、 $\text{CuI}$ が最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、 $\text{GaP}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等を用いることができる。

【0095】p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上 $10^4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上 $10^3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は $10^{-8}\text{S/cm}$ 以上 $10^3\text{S/cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-6}\text{S/cm}$ 以上 $10\text{S/cm}$ 以下である。

#### 【0096】(D) 透明対極

本発明の素子の対極には、前記の透明導電性支持体と同様に光学的に透明な導電性材料と必要に応じて透明基板が用いられる。対極透明導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、などの薄膜、または導電性金属酸化物が挙げられる。この中でも好ましいのは透明な性質を持つ導電性金属酸化物(イ

ンジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等)である。好ましい透明基板の例は、透明導電性支持体の項で述べたガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して透明対極として用いる。対極透明導電層の厚さは特に制限されないが、 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属製である場合は、透明となるように薄層にする。対極の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $80\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20\Omega/\square$ 以下である。透明導電性支持体と同様にして、金属リードを設けるのが好ましい。

#### 【0097】(E) その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、または、導電層の電解質による劣化を防止する目的等により、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ である。下塗り層は、たとえばElectrochimica Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法やスパッタ法などにより塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は $5\sim 1000\text{nm}$ であり、 $10\sim 500\text{nm}$ がさらに好ましい。また、感光層と対極層との間に電氣的短絡防止のためのスペーサー層を設けることもできる。

【0098】電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層、紫外線吸収層等の機能性層を設けてもよい。このような機能性層の形成には、スライドホッパー法やエクストルージョン法などの塗布法のほか、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0099】(F) 光電変換素子の内部構造の具体例  
光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。積層構成の具体例を図2～5に示す。

【0100】図2は、無色透明な基板50の片面に透明導電層10を介して色素増感多孔質半導体からなる感光層20が被覆され、その下層に電荷移動層30が置かれ、最下層には対極として光透過性の対極導電層40を担持した透明基板50が配置され、これらの電極層が互いに電氣的接合をとって積層された構造のセルである。透明導電層の10と40は同じ物質であっても異なってもよく、それらの基板50も同じであっても異なってもよい(例えば、ガラスと透明プラスチックフィルムの組合せ)よい。図3の構成は、2種の感光層が用いられる例である。無色透明な支持体50の両面に透明導電層10を介して感光層20aと感光層20bが被覆され、それぞれの外側に電荷移動層30が置かれ、両方の最外部には対極として対極透明導電層40を設けた無色透明な支持体50が配置された2組の光電変換素子からなる構成である。この素子において、2種の感光層は感光波長領域の異なる感光層であってもよいし、感光波長領域の同じ感光層であってもよい。図4の

光電変換素子は、図3と同様に2組の光電変換素子から構成されるが、内側に透明対極を、外側に感光層および透明導電性支持体を配置したものである。図5は、図2の積層構成の透明導電性支持体および透明対極に、金属リード11を挿入させた構成である。なお、図ではわかりやすいように金属リードの幅を強調してあるが、その占有面積（光入射側から見たときの）は、20%以下とする。

【0101】本発明の光電変換素子は透明であるため、いずれの側からも光を入射させることができるが、発電効率を上げるためには、透明導電性支持体側（即ち、感光層側）から、より強い光が入射するように配置するのが好ましい。たとえば、窓ガラスに応用する場合、図2の構成のとき、透明導電性支持体を屋外に向け、透明対極を室内に向けるのが好ましい。

#### 【0102】(2) 光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。光電池のうち、特に太陽光のもとで発電させるようにしたものが太陽電池である。本発明の光電変換素子を屋外の太陽電池に適用する場合、その透過光を他のシステム（赤外線を利用した蓄熱システム、屋根からの採光など）に利用することができる。本発明の光透過性の光電変換素子は、特に窓ガラスとして用いたり、あるいは従来の窓ガラスに貼り付けるフィルム状の光電変換素子として利用することにより、適度な透明性と遮光性を有した窓の機能、発電機能およびカラフルなインテリア機能等を兼ね備えた「光発電ガラス」を構成することができる。

#### 【0103】[3] 光センサー

本発明の光電変換素子は、光透過型の光センサーとしても利用することができる。特に、画素単位の配列を有する大面積センサー（即ち、位置敏感型のセンサー）として、特徴ある応用が可能である。例えば、建物や装置の窓あるいは機器の前面に本発明の光電変換素子を置き、光の透過性を保持したまま、外部の光や明るさ及びその分布をモニターし、この情報を機器の制御にフィードバックして、目的とする事象をコントロールすることが可能となる。

【0104】また、上記の光センサーをひとつの画素として、これを二次元的に複数個配列させることにより、イメージセンサーを形成することができる。これにより、二次元の画像情報を電気信号として得ることができる。

#### 【0105】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本

実施例では、図5の層構成からなる透明な光電池を下記の手順で組み立てた。

#### 【0106】1. 透明導電性支持体および透明対極の作製

$\text{SiO}_2$ 膜を担持した厚さ80 $\mu\text{m}$ のPETシートの片面をリードパターンを設けたポリイミドフィルムのマスクで覆い、真空蒸着法によってマスクを介して白金を蒸着し、幅0.4mm、厚さ500nmの白金リードパターンを作成した。この上に、真空スパッタリング法により酸化インジウムスズ（ITO）の薄膜を全面に均一にコーティングし、厚さ200nm、面抵抗約8 $\Omega/\square$ 、光透過率が90%（波長500nm）の導電性ITO膜を、リードパターンを設けた支持体の片面に被覆し、透明導電性支持体（透明対極）を形成した。この透明導電性支持体（透明対極）は、透明開口率（支持体全面積に対し、リードパターンを除いた面積が占める割合）が93%であった。

【0107】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製 C. J. BarbeらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻、p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（平均分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混練して粘性の塗布液を得た。

#### 【0108】3. 二酸化チタン電極の作製

上記1で作製した透明導電性支持体のITO被覆面側に上記2の塗布液をドクターブレード法で50 $\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、25℃で60分間乾燥した後、紫外線の照射下150℃で60分間加熱処理してPETシート支持体上に多孔質の二酸化チタンの薄層を形成した。二酸化チタンの被覆量は4g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は3 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0109】4. 色素吸着溶液の調製

長波長側に750nmまで吸収を持ち、青色～緑色領域に吸収ピークを有する増感色素として、前述具体例のRu錯体色素（色素R-1）を、乾燥したアセトニトリル：t-ブタノール（1：1）の混合溶媒に濃度3 $\times 10^{-4}$ mol/Lで溶解して、色素吸着溶液を調製した。

#### 【0110】5. 色素の吸着

上記の二酸化チタン電極を、上記の吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。このようにして二酸化チタン微粒子層に色素を吸着させたのち、電極をアセトニトリルで洗浄し、色素増感二酸化チタン電極を作製した。

#### 【0111】6. 光電池の作製

色素増感TiO<sub>2</sub>電極のTiO<sub>2</sub>層の一部を掻き落とし、受光面積12.0cm<sup>2</sup>（3.0 $\times$ 4.0cm）の受光層を形成した。なお、受光面内には、受光面の3.0cmの辺に平行に5mmのピッチ（周期）で幅0.4mmの白金リ-



ドが配列された形状となった。この二酸化チタン電極と透明対極（1. で作製したもの）を、図5の層構成にしたがって感光層と対極透明導電層とが互に向かい合うように（白金リードが互いに重なって向かい合うように）重ね合わせた。これらの基板の間には、フレーム形状のスペーサーとして熱圧着性のポリエチレンフィルム（厚さ10 $\mu$ m）を感光層を取り囲むように挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し積層された複数の基板を圧着して固定した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

【0112】次に、スペーサーのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注液用の小孔を通して、Y7-2/Y8-1/3色素=15:35:1（重量比）の組成から成る室温熔融塩電解質組成物を50℃のもとで毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。以上のセル組立て工程と、電解液注入の工程をすべて上記の露点-60℃の乾燥空气中で実施した。熔融塩の注入後、真空下でセルを数時間吸引し、セル内部の脱気を行い、終了後に注液用の小孔を低融点ガラスで封じた。以上のようにして、透明プラスチックを支持体とする本発明の透明光電変換素子（透明光電池）

を作製した（実施例3）。  
【0113】同様な方法で、増感色素として、上記の実施例で用いたR-1に替えて900nmまでの可視領域に吸収をもつ長波長色素R-10を用いて本発明の透明光電変換素子を作製した（実施例4）。さらに、白金リードのないものとパターンを変更したものを、二酸化チタン層の厚みを変更したものを表1のように組み合わせて本発明の光電池（実施例1, 2, 5~9）および比較用光電

表 1 光透過性電池の光電変換の性能

実施例番号	セルの構成要素					光エネルギー変換効率 (%)	目視による透明度評価
	増感色素	感光層厚み ( $\mu$ m)	金属リードの幅 (mm)	開口部の透過率 650nm (%)	透明開口率 (%)		
実施例 1	R-1	3.0	金属リードなし	50	100	3.2	5
実施例 2	R-1	3.0	0.4	50	97	3.4	5
実施例 3	R-1	3.0	0.4	50	93	3.7	5
実施例 4	R-10	3.0	0.4	44	93	3.5	5
実施例 5	R-1	7.0	0.4	41	93	5.5	4
実施例 6	R-10	7.0	0.4	28	93	5.4	4
実施例 7	R-1	10.0	0.4	18	93	6.0	3
実施例 8	R-10	10.0	0.4	9	93	5.8	3
実施例 9	R-1	3.0	1.0	50	83	3.4	3
比較例 1	R-1	3.0	1.5	50	75	2.9	1
比較例 2	R-10	3.0	1.5	50	75	2.7	1

【0118】表1の結果から、以下のことが明らかである。

1) 実施例1~9はいずれも目視判定3以上の十分な透明を維持しながら、本発明の金属リード付きセル7を用いて得られた最大の効率（6%）の半分以上、すなわち3%以上の比較的良好なエネルギー変換効率を与えている。これに対し、比較例1, 2では、変換効率も低く、

池（比較例1, 2）を作製した。

【0114】このようにして作製した光電池の650nmにおける開口部の透過率を、積分球付き分光光度計で計測した結果を表1に示す。なお、色素R-1を使ったセルでは透過色はえんじ色であり、R-10を使ったセルでは濃い緑色であった。

【0115】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriel社製AM1.5direct）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を照射した。作製した光電気化学電池の電気出力を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光エネルギー変換効率（ $\eta$ ）を、セルの構成要素の内容とともに表1に記載した。なお、光エネルギー変換率は、光電変換にかかわる全受光部への入射エネルギーに対して求めたものである。

【0116】8. 目視による透明度の官能試験

セルの透明度と透明度の面内均一性を評価する目的で、セルの後方30cmの位置にテスト用の文字配列パターンを置き、このテストパターンをセルを透過して見たときの判別のし易さを、1（判別困難）~3（判別可能）~5（判別容易）の5段階で評価した。この結果を、表1に併せて記載した。

【0117】

【表1】

目視の透明性も悪い。

2) 実施例3と実施例9、比較例1の比較から、感光層が可視光領域の650nmにおいて十分な透過率をもつセルの系列においても、透過開口率の低いセルでは目視による透過性の評価が低く、同時に効率も低下する。とくに比較例1においては、透過性と効率の両立はもはや達成されない。

3) 実施例7, 8のように、650nmで計測した透過率が20%を下回る場合は、効率が十分に高い一方で透過性がやや悪くなる。なお、実施例8は650nmでは透過率が9%と、10%を下回っているが、700nmにおいては18%の透過率を有していた。

【0119】このように、上記実施例の結果から、本発明の条件に従った光透過性光電変換素子が、光透過性と変換効率の両立という点で良好な性能を与えることがわかる。また、基板として透明ガラスを用いた場合も同様の結果が得られた。

【0120】

【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた光透過性の光電変換素子および光電池が提供される。この光透過性の光電変換素子は、発電機能を有する窓やインテリア用品などに応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光電変換素子の好ましい構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

す断面図である。

【図3】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

【図4】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

【図5】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

10・・・透明導電層

11・・・金属リード

20、20a、20b・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

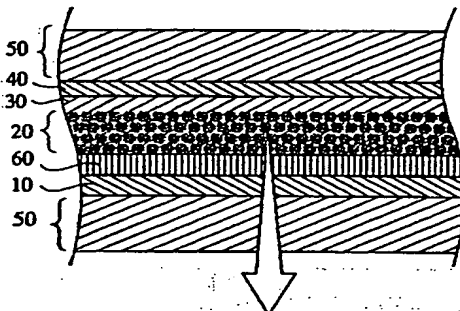
30・・・電荷移動層

40・・・対極透明導電層

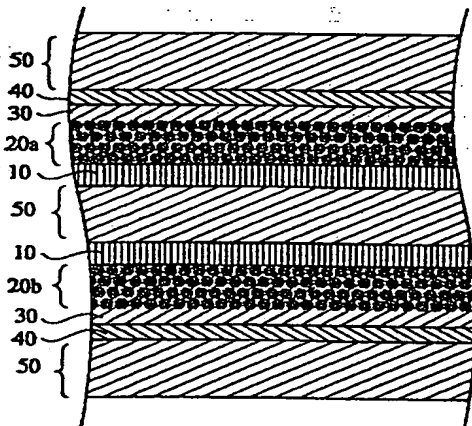
50・・・透明基板

60・・・下塗り層

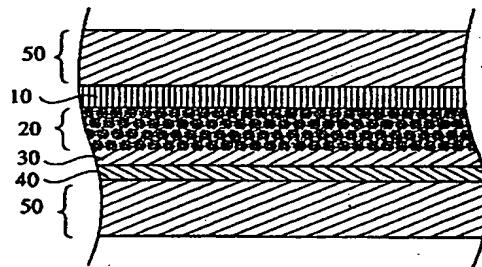
【図1】



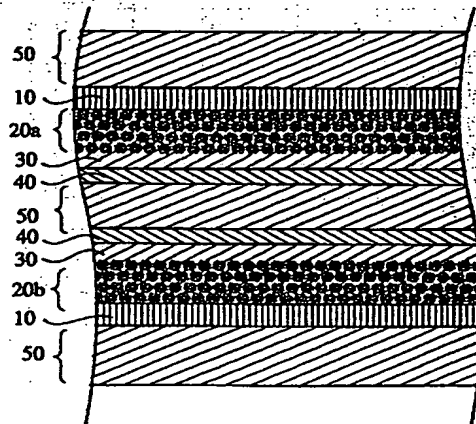
【図3】



【図2】



【図4】



【図 5】

